

明細書

Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

[0003] 還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に溶融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、溶融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、溶融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、溶融 $MgCl_2$ の比重は溶融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した溶融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに溶融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に溶融Mgが供給され続け、反応が継続される。

[0004] クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む原因の一つは、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことである。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

[0005] クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち溶融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、前述した比重差置換の速度が間に合わず、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになるため、 $TiCl_4$ の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の $TiCl_4$ ガスや $TiCl_3$ などの未反応生成ガス(こ

れらを未反応ガスという)となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度には限界がある。

[0006] $TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて溶融Mgの液面が断続的に上昇するため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では溶融Mgに漬かり、Mg液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特開平8-295955号公報に提示されているが、十分ではない。

[0007] クロール法では又、反応容器内の溶融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速で $TiCl_4$ を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、 $TiCl_4$ の供給速度が制限される大きな理由である。

[0008] $TiCl_4$ の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、溶融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成し、沈降する。しかし、溶融Mgの濡れ性(粘着性)のため、生成したTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも溶融液の温度により焼結して粒成長し、反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

[0009] クロール法以外のTi製造方法に関しては、 $TiCl_4$ の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能なことが米国特許第2205854号明細書に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内に $CaCl_2$ の溶融塩を保持し、その溶融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、溶融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方から $TiCl_4$ ガスを供給して、 $CaCl_2$ の溶融塩中で溶解Caと $TiCl_4$ を反応させる方法が米国特許第4820339号明細書に記載されている。

[0010] Caによる還元では、化学式(i)の反応により、 $TiCl_4$ から金属Tiが生成し、それと共に $CaCl_2$ が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的には $TiCl_4$ の還元剤に適している。特に、米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、Caを

溶融 CaCl_2 中に溶解させて使用する。溶融 CaCl_2 中の Ca 還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面に TiCl_4 を供給し、液面近傍に反応場が限定される場合と比べて反応場が拡大し、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、 Ti の原料である TiCl_4 給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。



[0012] しかしながら、米国特許第4820339号明細書に記載された方法は、工業的な Ti 製造法としては成立し得ない。なぜなら、還元剤として金属 Ca の粉末を使用するからである。即ち、金属 Ca の粉末は極めて高価であるため、これを購入して使用すると、製造コストは、 TiCl_4 の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。加えて、反応性が強い Ca は取り扱いが非常に難しく、このことも、 Ca 還元による Ti 製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

[0013] 更に別の Ti 製造方法としては、米国特許第2845386号明細書に記載されたオルソンの方法がある。これは、 TiCl_4 を経由せず、 TiO_2 を Ca により直接還元する酸化物直接還元法の一種である。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度の Ti を製造するのには適さない。なぜなら、高価な高純度の TiO_2 を使用しなければならないからである。

発明の開示

[0014] 本発明は、高純度の金属 Ti 又は Ti 合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造する方法を提供することを目的にしている。

[0015] この目的を達成するために、本発明者らは、 TiCl_4 の Ca 還元が不可欠であると考え、前掲の米国特許第4820339号明細書に記載されたような CaCl_2 の溶融塩中に溶解する Ca の利用を企画した。 Ca は CaCl_2 に1.5%程度溶解するが、この溶融 CaCl_2 中の Ca による TiCl_4 の還元反応を利用すれば、前述のように、 TiCl_4 の供給速度を大幅に増大させ、生産量を飛躍的に高め得る可能性がある。

[0016] この Ca 還元による Ti の製造を行う場合、還元反応容器内では、前記の化学式(i)の反応の進行に伴い、溶融塩中の Ca が消費されるが、これを補うために、米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、金属 Ca の粉末を還元反応容器内に

供給し続ける必要がある。

[0017] 本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される溶融塩中のCaを経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、溶融塩の電気分解により生成するCaを利用する方法、及びこれによるCaの循環使用の方法を案出した。即ち、還元反応に伴い溶融塩中のCaが消費されるが、その溶融塩を電気分解すれば溶融塩中にCaが生成し、こうして得られたCaを還元反応に再使用すれば、外部からのCa補充が不要になるのである。しかも、この方法では、Caを単独で取り出す必要がなく、この点からも経済性が向上する。Caは固体として単独で抽出する場合、非常な困難を伴うが、溶融塩中にCaを生成させるだけであれば比較的容易だからである。

[0018] 本発明は、かかる着想を基礎としてなされたもので、下記(1)、(2)又は(3)のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である。

[0019] (1) CaCl_2 を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記溶融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、前記溶融塩中に生成されたTi粒又はTi合金粒を前記溶融塩から分離する分離工程とを含むCa還元によるTiの製造方法(以下、「第1の製造方法」という)。

[0020] (2) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元工程に対して、前記Ti又はTi合金の生成に使用され前記反応容器から抜き出された溶融塩を電気分解し、前記溶融塩中にCaを生成補充して前記反応容器に戻す循環式の電解工程を組み合わせ、且つ前記電解工程において、陰極に溶融Ca合金からなる合金電極を用いるCa還元によるTi又はTi合金の製造方法(以下、「第2の製造方法」という)。

[0021] (3) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含む溶融塩を、溶融Ca合金を陰極に用いて電気分解することにより、前記溶融Ca合金中のCa分を増加させる、電気分解によるCa生成工程と、Ca生成工程によりCaが増

加した溶融Ca合金を、 CaCl_2 を含む溶融塩に接触させて、該溶融塩中にCaを溶解させるCa補充工程と、Ca補充工程によりCaが溶解した溶融塩に、 TiCl_4 を含む金属塩化物を供給して、溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる、還元反応によるTi生成工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法(以下、「第3の製造方法」という)。

[0022] 前記第1の製造方法は、溶融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、生成されたTi粒又はTi合金粒を溶融塩から分離する分離工程とを含む製造方法であるが、後述するように、Ti又はTi合金の生成に伴って副生する CaCl_2 を反応容器外へ抜き出し、これを電気分解して生成したCaをTi又はTi合金の生成反応(即ち、 TiCl_4 の還元反応)に使用する実施形態を探ることができる。第2の製造方法は、電解工程において、陰極に溶融Ca合金からなる合金電極を用いる点に特徴がある。そして、これら第1及び第2の製造方法では、Caの循環使用に際し、Ca濃度を高めた CaCl_2 の溶融塩を還元工程、電解工程間で循環させる。

[0023] また、第3の製造方法は、電解工程において溶融Ca合金電極を用いる点で第2の製造方法と類似しているが、Caの循環使用に際して、Ca分を増加させた溶融Ca合金をCa移送媒体として利用する点に特徴を有している。

[0024] Caによる還元反応を利用し、且つ CaCl_2 の溶融塩を循環させる前記第1及び第2の製造方法は、その着想から開発、完成に深く関与した4名「小笠原、山口、市橋、金澤」のイニシャルをとり、「OYIK法(オーイック法)」と命名されている。

[0025] 第1ー第3の製造方法においては、 CaCl_2 を含む溶融塩中でCa還元によるTi粒の生成が行われることから、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850°Cでの蒸気圧はMgが6.7kPa(50mmHg)であるのに対し、Caは0.3kPa(2mmHg)と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面へのTi析出量はMgに比べてCaの方が格段に少ない。その結果、第1ー第3の製造方法においては、 TiCl_4 供給速度の大幅増大も可能になる。

[0026] 更に、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaが CaC_2 に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操

作も可能になる。

[0027] 第1ー第3の製造方法においては、 CaCl_2 を含む溶融塩(以下、単に溶融塩又は溶融 CaCl_2 液ともいう)中に溶解したCaに TiCl_4 を含む金属塩化物(以下、単に TiCl_4 ともいう)を反応させる。更に、第1の製造方法においては、反応容器内の溶融 CaCl_2 液上に溶融Ca液を保持することを妨げない。むしろ、溶融 CaCl_2 液上に溶融Ca液を保持することにより、Ca液層から下方の CaCl_2 液層へCaを供給でき、反応効率を上げることが可能となる。また、その溶融Ca液中でも還元反応が可能となり、この点からも反応効率を上げることが可能となる。

[0028] 第1ー第3の製造方法において、溶融 CaCl_2 液中への TiCl_4 の供給形態としては、 TiCl_4 を溶融 CaCl_2 液中へガス状態で直接供給するのが、溶融 CaCl_2 液中のCaに対する TiCl_4 の接触効率が高いことから特に望ましいが、溶融 CaCl_2 液の液面に液体又はガス状態の TiCl_4 を供給したり、溶融 CaCl_2 液上に保持された溶融Ca液の液面や液中に液体又はガス状態の TiCl_4 を供給することも可能である。

[0029] そして更に、 TiCl_4 の溶融 CaCl_2 液中への供給に関して、 TiCl_4 のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実が判明した。

[0030] Mg還元を用いるクロール法では、溶融Mg液の液面に TiCl_4 の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って溶融Mg液の液中に TiCl_4 のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、 TiCl_4 と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、溶融 MgCl_2 液中に TiCl_4 のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、 TiCl_4 のバブリングにより溶融物が攪拌され、供給ノズルに溶融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、溶融 MgCl_2 液中に TiCl_4 を供給しても、その溶融液中にMgが溶解しないため、Tiの析出反応が起こりにくい。

[0031] これに対し、 TiCl_4 のCa還元法では、溶融 CaCl_2 液中に TiCl_4 のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、溶融 CaCl_2 液中への TiCl_4 ガスの供給が可能であり、溶融Ca液中への TiCl_4 ガスの供給も可能である。ノズルが閉塞しにくい理由としては、溶融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

[0032] 即ち、 TiCl_4 のCa還元を利用する第1ー第3の製造方法においては、 TiCl_4 を溶融

塩中へガス状態で直接供給するのが特に望ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、溶融塩の液面に $TiCl_4$ の液体やガスを供給したり、溶融 $CaCl_2$ 液上に保持された溶融 Ca 液の液面や液中に $TiCl_4$ の液体やガスを供給する形態も問題なく可能である。

- [0033] この第1ー第3の製造方法において、還元工程(前記第3の製造方法における還元反応によるTi生成工程は、還元工程に該当する)では、溶融塩中に溶解するCaによる還元反応により、反応容器内に粒状及び／又は粉状のTi又はTi合金(以下、これらをTi粒又はTi合金粒ともいう)が生成する。
- [0034] 溶融塩中に生成したTi粒又はTi合金粒の取り扱いに関しては、反応容器内で溶融塩から分離することも可能である。しかし、その場合は、操業がバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、溶融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外でTi粒を溶融塩から分離するのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などによって、Ti粒を溶融塩から簡単に分離することができる。前記第1の製造方法はこの分離工程を含んでおり、第2、第3の製造方法でも、このような実施形態を探ることができる。
- [0035] 還元工程では、溶融塩中にTiが生成すると同時に、 $CaCl_2$ が副生する。つまり、溶解Ca濃度が低下し、 $CaCl_2$ が増加する。このため、反応容器内での $CaCl_2$ の副生にしたがって容器内の $CaCl_2$ を容器外へ抜き出すのが望ましく、CaがTiの生成に使用された後の段階、即ち $CaCl_2$ 中に溶解したCaが消費された段階で抜き出すのが特に望ましい。第2の製造方法ではこの抜き出す操作が行われ、第1の製造方法でもこの操作を行う実施形態を探ることができる。但し、第3の製造方法では、前記のように溶融Ca合金をCa移送媒体として利用するので、溶融塩の抜き出しは行われない。
- [0036] 前記抜き出された $CaCl_2$ については、これをCaと Cl_2 に電気分解し、生成したCaにより、還元反応に伴ってCa濃度が低下した溶融塩のCaを補充するのが望ましい。また、溶融塩中に生成したTi粒又はTi合金粒を溶融塩と共に反応容器外へ抜き取り、Ti粒又はTi合金粒を分離した後の溶融塩も同様に処理するのが望ましい。前記第2の製造方法はこの循環式の電解工程を備えており、第1の製造方法でもこの工程を有する実施形態での操業が行われる。

[0037] このようしてCa濃度が回復した溶融塩が還元工程に戻され、これが繰り返されることにより、Ti又はTi合金が製造される。ここでCaに関して生じる現象は、基本的に循環過程での溶融塩中の溶解Ca濃度の増減だけであり、Caを単独で抽出したり補充したりする操作を必要としない。従って、高純度の金属Ti又はTi合金が高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造される。

[0038] なお、第3の製造方法も、 CaCl_2 を含む溶融塩の電気分解によるCa生成工程及びCa濃度が低下した溶融塩のCaを補充するCa補充工程を備えているが、後述するように、溶融塩のCaを補充する際、溶融Ca合金をCa移送媒体として利用する点で第1又は第2の製造方法とは相違する。

[0039] 第1ー第3の製造方法においては、電解工程での電流効率が経済性に大きな影響を及ぼし、ひいては工業的生産技術確立の成否に影響する。この電解工程で電流効率を低下させる大きな原因の一つが、還元工程から電解工程へ送られる溶融塩中の未反応の溶解Caである。即ち、還元工程では反応容器内の溶融塩中で還元反応が進行して還元剤である溶融塩中の溶解Caが消費されるが、完全に消費されるわけではなく、還元工程から電解工程へ送られる溶融塩中に未反応の溶解Caが含まれるのを避け得ない。

[0040] 電解工程では、化学式(ii)及び(iii)に示す反応が進行することにより、陰極側でCaが生成し、陽極側で Cl_2 ガスが発生する。陰極側で生成するCaが陽極側へ移動しないようにすることは、例えば隔膜等の利用により可能である。しかし、電解工程に送られる溶融塩中に溶解Caが含まれていると、陽極の近傍からCaを排除することは難しく、このCaが生成した Cl_2 と反応して CaCl_2 に戻るバックリアクションにより、電解時の電流効率が低下する。

[0041] $2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Cl}_2$ (陽極) .. (ii)
 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$ (陰極) .. (iii)

[0042] 即ち、溶融塩中にCaが存在することは、還元工程では不可欠であるが、Caを補充する電解工程では、逆にこれが災いとなるのである。

[0043] 前記第2の製造方法では、電解工程で陰極に溶融Ca合金からなる合金電極(以下、溶融Ca合金電極、又は単に合金電極という)を用いる。これにより、電解工程に送

られる溶融塩中の未反応の溶解Caによる悪影響を可及的に排除することができる。この場合、電解槽内の溶融塩、及び前記合金電極を構成する溶融Ca合金と溶融塩との界面を隔壁により仕切って陽極側と反陽極側とに2分割し、反応容器から供給される溶融塩を前記反陽極側へ導入するのが望ましい。

[0044] このように、陽極側の溶融塩を、実質的に溶解Caが含まれないものとして電気分解すると、陽極の表面で Cl_2 ガスが発生すると共に、陰極を構成する溶融Ca合金と陽極側の溶融塩との界面でCaが生成し、生成したCaは前記溶融Ca合金電極に吸収される。陽極側の溶融塩は溶解Caを含まないか、含んでいても僅かであり、前記のバッククリアクションとそれに伴う電流効率の低下は起こらない。

[0045] 一方、反陽極側の溶融塩は、還元工程から送られてくる溶融塩であり、それ程多くはないが未反応の溶解Caを含んでいる。合金電極(陰極)と反陽極側の溶融塩との界面では、合金電極(陰極)から反陽極側の溶融塩へCaが放出される。即ち、電解槽内の陽極側のみが電解領域となり、その陽極側では、溶解Caが存在しない状態で溶融塩の電気分解により効率よくCaを生成し、この生成Caによって前記合金電極(陰極)を介して反陽極側の溶融塩(つまり、還元工程から送られてきた使用済みの溶融塩)中にCaが補充されるのである。

[0046] このようにして、未反応の溶解Caが残存することによる電解工程での電流効率の低下が防止されつつ、溶融塩への溶解Caの補充が行われる。合金電極の陽極側でCaの吸収が起り、反陽極側でCaの放出が起る理由は次のように考えられる。

[0047] 合金電極と溶融塩の陽極側界面ではCaが発生するが、陽極側では電位がある(界面で電位差が生じている)ために、発生した金属Caは陰極である合金電極へ取り込まれる。その結果、合金電極のCa濃度が高まる。一方、合金電極と溶融塩の反陽極側界面では電位がないため、合金電極と溶融塩におけるCa濃度差により合金電極から溶融塩へCaが溶け込んでいく。反陽極側の溶融塩中のCa濃度は還元反応によって低下しているので、Caが溶融塩へ溶け込むことができる。以上の理由は後述する第3の製造方法で使用する溶融Ca合金電極についても同様である。

[0048] 陽極側では電気分解に伴って溶融塩が減少する。これを補うためには、溶解Caを含まない溶融塩を新たに補充してもよいし、還元工程から送られてくる溶融塩の一部

を循環使用してもよい。還元工程から送られてくる溶融塩の一部を使用する程度であれば、混入する溶解Caは僅かであり、バッククリアクションも問題のない程度に抑制することができる。

[0049] 溶融Ca合金電極を構成するCa合金としてはMg—Ca合金、Al—Ca合金、Zn—Ca合金などが望ましい。これらのCa合金の融点が、Mg—Ca合金では500°C以上、Al—Ca合金では600°C以上、Zn—Ca合金では420°C以上と比較的低いからである。この低い融点を確保するために、Ca濃度は、Mg—Ca合金では45%以下が望ましく、15%以下が特に望ましい。Al—Ca合金では20%以下が望ましい。また、Zn—Ca合金では40%以下が望ましく、20%以下が特に望ましい。一方、Ca濃度の下限については、0.5%とするのが望ましい。反陽極側の溶融塩のCa濃度と溶融Ca合金のCa濃度の差が大きい方が溶融塩へのCa溶出速度を速くできるからである。

[0050] Pb—Ca合金やSn—Ca合金の使用も必ずしも不可能ではないが、融点が低すぎる難点がある。

[0051] なお、 CaCl_2 の電気分解に陰極として溶融合金電極を用いることは米国特許第4992096号明細書に記載されている。しかし、ここにおける CaCl_2 の電気分解はCa還元によるFe/Ndの製造に使用されおり、しかも CaCl_2 の循環は行われておらず、この2点で第1—第3の製造方法における溶融合金電極の使用とは明確に相違している。

[0052] 前述した第1又は第2の製造方法では、還元反応で消費される溶融塩中のCaの補充手段として、溶融塩の電気分解によりCa濃度を高めた溶融塩を循環使用する。しかしながら、この方法では、反応容器と電解槽との間で多量の溶融塩を循環させる必要があり、設備が大がかりになる。

[0053] そこで、前記第3の製造方法では、電解工程での陰極に溶融Ca合金電極を用い、これをCaの移送媒体として利用する。即ち、第2の製造方法では、陰極の側で生成されたCaを電極を構成する溶融Ca合金に溶け込ませ、このCaを前記溶融Ca合金から、反応容器から導入された使用済みの溶融塩に溶け出させて溶融塩のCa濃度を高め、それを循環させることにより、Caを循環使用する。これに対し、第3の製造方法では、Ca分を増加させた溶融Ca合金を反応容器へ移送し、 CaCl_2 を含む溶融塩

に接触させて該溶融塩中にCaを溶解させることによりCaを循環使用する。

- [0054] この第3の製造方法においては、電気分解によるCa生成工程を行う(即ち、Ca生成工程での操作を実施する)ために電解槽が必要であり、還元反応によるTi生成工程での操作を実施するために反応容器が必要であるが、電解槽と反応容器は一つの槽(又は容器)で共用することもできる。
- [0055] 電解槽と反応容器を別々に使用する場合は、例えば CaCl_2 を含む溶融塩を電解槽及び反応容器内に保持し、電解槽内で電解によるCa生成工程での操作を実施すると共に、電解槽から反応容器へ溶融Ca合金を移送して、反応容器内でCa補充工程及びTi生成工程での操作を実施し、槽内でCaが消費された溶融Ca合金を電解槽へ逆送する。
- [0056] この場合、電解槽と反応容器の間で溶融塩に温度差を付与することができる。これには次のような利点がある。例えば、電解槽における溶融塩の温度を、反応容器における溶融塩の温度より低くする。即ち、高温還元と低温電解の組合せである。この場合、高温還元によってCaの反応性が上がり、Ti又はTi合金の生成効率が向上すると共に、低温電解により溶融塩中のCaの溶解度が下がり、溶融塩から溶融Ca合金へのCaの移行が促進される。
- [0057] 電解槽と反応容器を一つの槽(又は容器)で共用する場合は、例えば、電解槽を兼ねる反応容器内に CaCl_2 を含む溶融塩を保持し、反応容器内の溶融塩、及びこの溶融塩と陰極を構成する溶融Ca合金の界面を隔壁により陽極側と反陽極側に分離して、電気分解を行う。陽極の近傍では Cl_2 ガスが発生し、陰極(溶融Ca合金)、即ち隔壁により分離されて陽極側に配置された陰極の近傍ではCaが生成する(Ca生成工程)。このCaは溶融Ca合金に取り込まれる。一方、反陽極側では溶融Ca合金から溶融塩へCaが溶解するCa補充工程が進行する。
- [0058] この場合、電解槽と反応容器の間で溶融塩に温度差を与える操作は困難であるが、槽(又は容器)の構造は簡単になり、溶融Ca合金を輸送する設備、コストも不要になる。
- [0059] 溶融塩中に生成したTi粒又はTi合金粒の取り扱いに関しては前述したとおりで、第3の製造方法でも、生成Ti又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程を含む

実施形態を探ることができる。

[0060] Ti又はTi合金から分離された溶融塩の取り扱いに関しては、これを、電気分解によるCa生成工程及び／又は還元反応によるTi生成工程に導入するのが合理的、経済的である。

[0061] また、Ti分離工程でTi又はTi合金から分離された溶融塩を、Ti生成工程でCaが消費された溶融Ca合金と反応させて、溶融塩中の未反応Caにより溶融Ca合金中のCaを増加させ、その溶融Ca合金をCa補充工程に使用することが可能である。こうすれば、電気分解によらずに、溶融Ca合金中のCaを補充することができる。

[0062] また、前記Caが消費された溶融Ca合金と反応させることにより、Ti又はTi合金から分離された溶融塩中の未反応Caを除去することができる。これにより、Ti又はTi合金から分離された溶融塩を電気分解によるCa生成工程へ導入する場合に、バックリアクションを防止することができ、有利となる。

[0063] この電気分解によらないCa補充も低温で行うのがよい。低温の場合、溶融塩におけるCaの溶解度が低下し、未反応Caの除去効率が上がると共に、溶融Ca合金中へのCaの移行が促進され、溶融Ca合金中のCaが増加し易くなる。

[0064] 第1ー第3の製造方法においては、溶融塩として融点が780°CのCaCl₂を用いるが、NaClやKCl、CaF₂との混合溶融塩を使用してもよい。混合溶融塩を使用すれば、融点が下がり、溶融塩の温度を下げることが可能となるので、炉材の耐久性が増して炉材寿命が延長し、液面からのCaや塩の蒸発が抑制される。例えば、NaClとの混合塩にすれば、溶融塩の融点を500°C程度まで下げることができる。

[0065] 溶融塩の温度を下げるによる炉材面での利点は、還元工程及び電解工程を含む全工程で得られる。加えて、電解工程では、溶融塩の温度が低くなることにより、Caの溶解度が低下するとともに、溶融塩の対流や拡散が抑制され、それに伴い前述のCaのバックリアクションも抑制される。還元工程での反応性を重視するならば、還元工程で溶融塩の温度を上げればよい。

[0066] また、前記第1の製造方法においては、反応容器内の溶融塩上に溶融Ca液を保持する実施形態を探り得るが、その場合、溶融塩の温度をCaの融点(838°C)以下に下げることができない。しかし、Caに他のアルカリ土類金属やアルカリ金属を混合

することにより、その融点を下げることができる。例えば、CaはMgと混合することにより、融点を516°Cまで下げることができる。しかも、CaとMgの混合物から CaCl_2 の溶融塩へはCaしか溶解せず、Mgは殆ど溶解しないので、CaにMgを加えた溶融金属を使用する場合でも、 CaCl_2 に溶解したCaによる TiCl_4 の還元反応を進行させることができる。

[0067] 第1ー第3の製造方法において、Tiの原料に関しては、基本的に TiCl_4 を使用するが、 TiCl_4 と他の金属塩化物とを混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。 TiCl_4 も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができる。なお、ここにおける金属塩化物はガス状、液状のいずれの状態で使用してもよい。

[0068] また、生成するTi又はTi合金のサイズについては、平均粒径で0.5~50 μmが望ましい。なぜなら、これらの粒が溶融塩中で生成した後、その粒を溶融塩から取り出すことになるが、溶融塩と一緒に流動するような小さいサイズでなければ、その取り出しが難しくなる。従って、適正なサイズとしては50 μm以下が望ましい。また適正最小径を0.5 μmとするのは、これより小さなものでも取り出しが可能であるが、溶融塩との分離が難しくなるからである。

[0069] 反応容器外へ抜き出された CaCl_2 の取り扱いについては、前述したとおり、これをCaと Cl_2 とに電気分解し、電気分解で生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用する。一方、電気分解で生成された Cl_2 については、これを TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが望ましい。

[0070] このようなサイクルを構成することにより、購入すれば高価なCaを何度も還元剤として繰り返し使用し、また、 TiCl_4 の生成コストを安価に抑え、Ti又はTi合金の生産コストを引き下げることができる。

[0071] ここで、特筆すべきことは、先にも触れたが、電解工程で生成するCaを CaCl_2 から厳密に分離する必要がないことによるCa製造コストの低減である。従来、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、Caと CaCl_2 の分離が困難なことである。即ち、Mgは MgCl_2 を電気分解することにより製造されるが、Mgは MgCl_2 に殆ど溶解しないので、生成したMgは効率よく回収される。Naも NaCl の電気分

解により、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、Caは CaCl_2 の電解により製造されるが、生成したCaは CaCl_2 に溶解するため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバッククリアクションで CaCl_2 に戻る現象も加わる。そのため、製造効率が悪く、Caの電解製造では電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高めるなどの技術も用いられるが、それでもCaの製造コストは相当に高いことによるものである。

[0072] しかし、第1～第3の製造方法においては、Caが溶解した溶融塩を積極的に使用するので、バッククリアクションに注意すれば電解工程でCaに溶融塩が混在していても何ら問題はなく、Caだけを完全分離する必要がない。つまり、電解槽から反応容器内へ溶融塩ごと、或いは溶融Ca合金に含ませてCaを投入すればよい。このため、Caの電解製造コストを大幅に低減することができる。

図面の簡単な説明

[0073] 図1は、第1の製造方法の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図2は、第1の製造方法の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図3は、第1の製造方法の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図4は、第2の製造方法の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図5は、第2の製造方法の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図6は、第2の製造方法の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図7は、第3の製造方法の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図8は、第3の製造方法の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

図9は、第3の製造方法の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

[0074] 以下に第1ー第3の製造方法の実施形態を図面に基づいて説明する。

1. 第1の製造方法について

図1は第1の製造方法の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成を説明する図である。

[0075] 第1の製造方法の第1実施形態では、円筒形状の反応容器1が使用される。反応容器1は鉄製の密閉容器である。反応容器1の天井部には、還元剤であるCaを供給する還元剤供給管2が設けられている。反応容器1の底部は、生成Ti粒の排出を促進するために下方に向かって漸次縮径されたテーパー形状になっており、その下端中心部には、生成されたTi粒を排出するTi排出管3が設けられている。

[0076] 一方、反応容器1の内側には、熱交換器を内蔵した円筒形状の分離壁4が、直胴部内面との間に所定の隙間をあけて配置されている。反応容器1の上部には、容器内の CaCl_2 を側方へ排出する溶融塩排出管5が設けられており、下部には、Ti原料である TiCl_4 を供給する原料供給管6が、容器内中心部に達するように分離壁4を貫通して設けられている。

[0077] 操作では、反応容器1内に、溶融塩として、Caが溶解した溶融 CaCl_2 液が保持される。その液面は、溶融塩排出管5より高く分離壁4の上端より低いレベルに設定される。分離壁4の内側では、溶融 CaCl_2 液の上に、Caを含む溶融金属として、溶融Ca液が保持される。

[0078] そして、この状態で、原料供給管6により、分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液に、 TiCl_4 を含む金属塩化物として、 TiCl_4 のガスが供給される。これにより、分離壁4より内側で、溶融 CaCl_2 液中のCaにより TiCl_4 が還元され、その溶融 CaCl_2 液中に粒子状の金属Tiが生成する。

[0079] 溶融 CaCl_2 液中に供給された TiCl_4 のガスは、多数の気泡となってその溶融 CaCl_2 液中を上昇し、溶融 CaCl_2 液との攪拌を促進することにより、反応効率を高める。

[0080] 反応容器1内の分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液中に生成されたTi粒は、その液

中を沈降して容器内の底部に堆積する。堆積Ti粒は、適宜Ti排出管3から溶融CaCl₂液と共に下方に抜き出され、分離工程7に送られる。

- [0081] 分離壁4より内側での還元反応によりCaを消費された溶融CaCl₂液は、分離壁4の下方を経由して分離壁4の外側を上昇し、溶融塩排出管5から排出される。排出された溶融CaCl₂液は電解工程8へ送られる。
- [0082] 分離壁4より内側では、溶融CaCl₂液の上に保持された溶融Ca液から溶融CaCl₂液へCaが溶解し補充される。これと共に、分離壁4より内側の溶融CaCl₂液上へ、還元剤供給管2からCaが補充される。
- [0083] このようにして、反応容器1内で金属Tiが連続的に製造される。分離壁4より内側では、Caが溶解した溶融CaCl₂液を用い、その溶融CaCl₂液中のCaにより還元反応を行うため、反応場が分離壁4より内側のほぼ全体に拡がり、TiCl₄の供給速度増大が可能になる。これを含めた種々の理由により、高純度のTi粒が高能率に製造されるることは前述したとおりである。
- [0084] ここで、分離壁4は、TiCl₄の還元に使用する前のCaを多く含む溶融CaCl₂液と、使用後のCaを殆ど含まない溶融CaCl₂液との混合を阻止して、反応効率を高める。
- [0085] 一方、分離工程7では、反応容器1から溶融CaCl₂液と共に抜き出されたTi粒が溶融CaCl₂液から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して溶融CaCl₂液を絞り取る。更に、Ti粒を洗浄する。分離工程7で得られた溶融CaCl₂液は、反応容器1から抜き出された溶融CaCl₂液と共に、電解工程8へ送られる。
- [0086] 電解工程8では、反応容器1及び分離工程7から導入された溶融CaCl₂液が電気分解によりCaとCl₂ガスに分離される。Caは反応容器1内へ戻される。ここで、CaはCaCl₂から完全分離する必要はなく、CaCl₂と共に反応容器1内へ戻されても問題ない。反応容器1内ではCaが溶解したCaCl₂を使用するからである。この分離操作の容易さにより、Caの電解製造コストが低減される。
- [0087] 電解工程8で発生したCl₂ガスは、塩化工程9へ送られる。ここでは、TiO₂が塩化処理されることにより、TiCl₄が製造される。また、炭素粉末を併用することにより、副生する酸素がCO₂の形で排出される。製造されたTiCl₄は、原料供給管6により反応容器1内に導入される。このようにして、CaCl₂の循環により、還元剤であるCa及びCl₂

ガスがサイクルされる。即ち、実質的に TiO_2 及びCの補給だけで、金属Tiが連続的に製造される。

[0088] 図2は第1の製造方法の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。この第1の製造方法の第2実施形態は、還元剤供給管2aを反応容器1の下部に設け、その下部から分離壁4の内側へCaを供給する点が、第1実施形態と相違する。

[0089] この第2実施形態では、還元剤である溶融Ca液が、溶融 $CaCl_2$ 液との比重差により分離壁4の内側を下から上へ浮上する。この浮上過程でCaが $CaCl_2$ に溶解するため、Caの溶解効率が上がる。浮上した溶融Caは、溶融 $CaCl_2$ 液の上に溜まり、下の溶融 $CaCl_2$ 液へCaを溶解させる。

[0090] 図3は第1の製造方法の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。この第3実施形態では、原料供給管6aの位置が異なる。即ち、第1又は第2実施形態では、原料供給管6が $TiCl_4$ を容器内中心部に供給する構成になっているが、第3実施形態では、分離壁4より内側の中心から偏った位置に $TiCl_4$ を供給する構成になっている。この構成によれば、分離壁4の内側で $TiCl_4$ ガスのガスリフトによる対流が溶融 $CaCl_2$ 液に生じる。この $CaCl_2$ の対流により、 $CaCl_2$ へのCaの溶解が促進され、溶解効率が上がる。

[0091] 2. 第2の製造方法について

図4は第2の製造方法の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

[0092] 第2の製造方法の第1実施形態では、還元工程を行う反応容器1と、電解工程を行う電解槽10とが使用される。反応容器1は、溶融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの溶融 $CaCl_2$ を保持する。 $CaCl_2$ は融点が約780°Cであり、その溶融塩はその融点以上に加熱されている。

[0093] 反応容器1では、原料供給管6を用いて反応容器1内の溶融塩中にガス状の $TiCl_4$ が分散して注入され、これが溶融塩中の溶解Caにより還元されて粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、反応容器1の底に溜まる。

[0094] 反応容器1の底に溜まったTi粒は、その底に存在する溶融塩と共に、反応容器1から抜き出され、Ti分離工程7に送られる。Ti分離工程7では、反応容器1から溶融塩と共に抜き出されたTi粒が溶融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して

溶融塩を絞り取る。Ti分離工程7で得られたTi粒は溶解されTiインゴットとされる。

[0095] 一方、Ti分離工程7でTi粒から分離された溶融塩は使用済みの溶融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この溶融塩は、反応容器1から電解槽10へ送られる。

[0096] 電解槽10では、溶融塩である溶融 CaCl_2 が陽極11と陰極12の間で電気分解され、陽極11の側で Cl_2 ガスが発生し、陰極12の側でCaが生成される。ここで、陰極12は溶融Ca合金電極14であり、電解槽10内の溶融塩に挿入される底面開放の耐熱容器13と、耐熱容器13内に収容された溶融Ca合金14と、耐熱容器13の天板部を貫通して溶融Ca合金14に挿入された電極棒15と、電解槽10内の溶融塩を陽極側と反陽極側とに仕切る隔壁16とを具備している。

[0097] 溶融Ca合金14は、ここでは溶融塩より比重が小さい例えはMg—Ca液などである。耐熱性で且つ絶縁性の隔壁16は、陰極12の真下にあり、電解槽10内の溶融塩を、溶融Ca合金14と溶融塩の界面と共に陽極側と反陽極側に2分割するべく、上端部が溶融Ca合金14に挿入され、下端部が電解槽10の底板部に密着している。

[0098] 反応容器1から直接或いはTi分離工程7を介して電解槽10へ送られてくる溶融塩は、電解槽10内の反陽極側に導入される。陽極側の溶融塩は、実質的に溶解Caを含まない溶融 CaCl_2 である。その陽極側の溶融塩は、陽極11と陰極12との間で電気分解され、陽極11の側で Cl_2 ガスを発生し、陰極12の側でCaを生成する。陰極12の側で生成されたCaは溶融Ca合金14に溶け込む。

[0099] 一方、反陽極側の溶融塩は、反応容器1から導入された使用済みの溶融塩であり、溶解Caが消費されているものの、未反応の溶解Caを含んでいる。この溶融塩には、溶融Ca合金14からCaが溶け出す。これにより、反応容器1から導入された使用済みの溶融塩に溶解Caが補充され、Caリッチとなった溶融塩が還元剤供給管2を通して反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

[0100] 他方、陽極11の表面近傍で発生した Cl_2 ガスは塩化工程9へ送られる。塩化工程9では、 TiO_2 が塩化処理されることにより、Tiの原料である TiCl_4 が生成される。生成された TiCl_4 は原料供給管6により反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

[0101] このように、第2の製造方法の第1実施形態では、溶融塩(Caが溶解した溶融 CaCl_2)が還元工程(反応容器1)、分離工程7及び電解工程(電解槽10)を循環し、還元工程(反応容器1)で消費されたCaが電解工程(電解槽10)で補充される操作を繰り返すことにより、還元工程(反応容器1)でTi製造が継続される。つまり、固体Caの補充も取り出しも行うことなく、単に溶融塩中のCa濃度を操作するだけで、Ca還元による高品質なTi粒が連続的に製造されるのである。

[0102] しかも、Caの補充のために、未反応の溶解Caを含む使用済みの溶融塩が電解工程に導入されるが、その未反応の溶解Caが、電解槽10内の非電解領域である反陽極側に導入され、電気分解に直接関与しないため、その溶解Caによるバッククリアクションが防止される。従って、電解工程での電流効率が上がる。電解槽10内の電解領域である陽極側では、電気分解の進行に伴い溶融 CaCl_2 が消費される。これを補うために、実質的に溶解Caを含まない溶融 CaCl_2 を外部から補充する。或いは、その補充とは別に又はその補充と共に使用済みの溶融塩を少量陽極側に導入する(図4に破線で示した経路による)。

[0103] なお、溶融塩の温度は、いずれの工程でも CaCl_2 の融点(約780°C)より高い温度に管理されている。

[0104] 図5は第2の製造方法の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

[0105] この第2実施形態では、反応容器1の構造が具体的に示されている。ここで使用される反応容器1は、鉄からなる円筒形状の密閉容器である。反応容器1の天井部には、還元剤であるCaを供給する還元剤供給管2が設けられている。反応容器1の底部は、生成Ti粒の排出を促進するために下方に向かって漸次縮径されたテーパー形状になっており、その下端中心部には、生成されたTi粒を排出するTi排出管3が設けられている。

[0106] 一方、反応容器1の内側には、熱交換器を内蔵した円筒形状の分離壁4が、直胴部内面との間に所定の隙間をあけて配置されている。反応容器1の上部には、容器内の CaCl_2 を側方へ排出する溶融塩排出管5が設けられており、下部には、Tiの原料である TiCl_4 を供給する原料供給管6が、容器内中心部に達するように分離壁4を貫通して設けられている。

[0107] 操業では、反応容器1内に、溶融塩として、例えばCaが溶解した溶融 CaCl_2 液が保持される。その液面は、溶融塩排出管5より高く分離壁4の上端より低いレベルに設定される。

[0108] そして、この状態で、原料供給管6により、分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液に、 TiCl_4 を含む金属塩化物として、 TiCl_4 のガスが供給される。これにより、分離壁4より内側で、溶融 CaCl_2 液中のCaにより TiCl_4 が還元され、その溶融 CaCl_2 液中に粒子状の金属Tiが生成される。

[0109] 溶融 CaCl_2 液中に供給された TiCl_4 のガスは、多数の気泡となってその溶融 CaCl_2 液中を上昇し、溶融 CaCl_2 液との攪拌を促進することにより、反応効率を高める。

[0110] 反応容器1内の分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液中に生成されたTi粒は、その液中を沈降して容器内の底部に堆積する。堆積Ti粒は、適宜Ti排出管3から溶融 CaCl_2 液と共に下方に抜き出され、Ti分離工程7に送られる。

[0111] 分離壁4より内側での還元反応によりCaを消費された溶融 CaCl_2 は、分離壁4の下方を経由して分離壁4の外側を上昇し、溶融塩排出管5から排出される。排出された溶融 CaCl_2 液は電解工程8へ送られる。

[0112] このようにして、反応容器1内で金属Tiが連続的に製造される。分離壁4より内側では、Caが溶解した溶融 CaCl_2 液を用い、その溶融 CaCl_2 液中のCaにより還元反応を行うため、反応場が分離壁4より内側のほぼ全体に拡がり、 TiCl_4 の供給速度増大が可能になる。これを含めた種々の理由により、高純度のTi粒が高能率に製造されるることは前述したとおりである。

[0113] ここで、分離壁4は、 TiCl_4 の還元に使用する前のCaを多く含む溶融 CaCl_2 液と、使用後のCaを殆ど含まない溶融 CaCl_2 液との混合を阻止して、反応効率を高める。

[0114] 一方、分離工程7では、反応容器1から溶融 CaCl_2 液と共に抜き出されたTi粒が溶融 CaCl_2 液から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して溶融 CaCl_2 液を絞り取る。分離工程7で得られた溶融 CaCl_2 液は、反応容器1から抜き出された溶融 CaCl_2 液と共に、電解工程8へ送られる。

[0115] 電解工程8では、前述したとおり、反応容器1及び分離工程7から導入された溶融 CaCl_2 液が、溶融Ca合金電極を陰極に用いた電気分解によりCaと Cl_2 ガスに分離され

る。Caは還元剤供給管2を通して反応容器1内へ戻される。ここで、Caは CaCl_2 から完全分離する必要はなく、 CaCl_2 と共に反応容器1内へ戻されても問題ない。反応容器1内ではCaが溶解した CaCl_2 を使用するからである。この分離操作の容易さにより、Caの電解製造コストが低減される。

- [0116] 電解工程8で発生した Cl_2 ガスは塩化工程9へ送られる。塩化工程9では、 TiO_2 が塩化処理されることにより、 TiCl_4 が製造される。また、炭素粉末を併用することにより、副生する酸素が CO_2 の形で排出される。製造された TiCl_4 は、原料供給管6により反応容器1内に導入される。このようにして、溶融 CaCl_2 液の循環により、還元剤であるCa及び Cl_2 ガスがサイクルされる。即ち、実質的に TiO_2 及びCの補給だけで、金属Tiが連続的に製造される。
- [0117] 図6は第2の製造方法の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。
- [0118] この第3実施形態では、第2実施形態と比較して原料供給管6aの位置が異なる。即ち、第2実施形態では、原料供給管6が TiCl_4 を容器内中心部に供給する構成になっているが、第3実施形態では、分離壁4より内側の中心から偏った位置に TiCl_4 を供給する構成になっている。
- [0119] この構成によれば、分離壁4の内側で TiCl_4 ガスのガスリフトによる対流が溶融 CaCl_2 液に生じる。この CaCl_2 の対流により、還元効率が上がる。
- [0120] いずれの実施形態でも、混合溶融塩を用いて溶融塩の温度を下げることができることは前述したとおりである。
- [0121] 3. 第3の製造方法について
図7は第3の製造方法の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。
- [0122] 第3の製造方法の第1実施形態では、還元反応によるTi生成工程を行う反応容器1と、電気分解によるCa補充工程を行なう電解槽10とが使用される。反応容器1は、溶融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの溶融 CaCl_2 を保持する。 CaCl_2 は融点が約780°Cであり、その溶融塩はその融点以上に加熱されている。
- [0123] 反応容器1内は、耐熱性の隔壁17により底部を除いて2分割されており、一方は還元室18、他方は後述する溶融Ca合金を溶融塩に接触させて溶融Ca合金から溶融塩中へCaを溶解させるCa補充室19である。両室は反応容器1内の下部で連通し、

溶融塩の自由な往来を保証する。

- [0124] 還元室18では、反応容器1内の溶融塩中にガス状の $TiCl_4$ が分散して注入されることにより、これが溶融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、還元室18の底に溜まる。
- [0125] 還元室18の底に溜まるTi粒は、その底に存在する溶融塩と共に、還元室18から抜き出され、Ti分離工程7に送られる。Ti分離工程7では、還元室18から溶融塩と共に抜き出されたTi粒が溶融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して溶融塩を絞り取る。Ti分離工程7で得られたTi粒は溶解されTiインゴットとされる。
- [0126] 一方、Ti分離工程7でTi粒から分離された溶融塩は使用済みの溶融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この溶融塩は前述の電解槽10へ送られる。
- [0127] 電解槽10は、溶融塩である溶融 $CaCl_2$ を収容しており、該溶融 $CaCl_2$ を陽極11と陰極12で電気分解する。これにより、陽極11の側では Cl_2 ガスが発生し、陰極12の側ではCaが生成される。
- [0128] ここで、陰極12は溶融Ca合金電極であり、具体的には、電解槽10内の溶融塩に挿入される絶縁性で底面開放の耐熱容器13と、耐熱容器13内に収容された溶融Ca合金14と、耐熱容器13の天板部を貫通して溶融Ca合金14に挿入された電極棒15とを具備している。この陰極12の側で生成されるCaは、耐熱容器13内の溶融Ca合金14に合金や固溶の形で取り込まれる。これにより、耐熱容器13内の溶融Ca合金14のCa濃度が上昇する。
- [0129] 耐熱容器13内の溶融Ca合金14のCa濃度が所定濃度(例えば15%)になると、その高Ca濃度の溶融Ca合金14を第1の輸送管20により反応容器1内のCa補充室19へ上方から注入する。
- [0130] このとき、Ca補充室19内の溶融塩上には、前回に注入された溶融Ca合金14'が浮上している。この溶融Ca合金14'は注入時は高Ca濃度であり、下方の溶融塩にCaを放出し溶解させることにより、低Ca濃度(例えば数%)になっている。そこで、耐熱容器13内からCa補充室19への高Ca濃度の溶融Ca合金14の輸送と並行して、Ca補充室19の溶融塩上に浮上する使用済みの低Ca濃度の溶融Ca合金14'を、第2の輸送管21により耐熱容器13内へ輸送する。

[0131] これにより、Ca補充室19内では、溶融Ca合金14から下方の溶融塩にCaの溶解補充が続けられる。その結果、還元室18でのTi粒の生成に伴って消費されるCaが補われ、その生成反応が継続される。

[0132] 一方、陽極11の表面近傍で発生したCl₂ガスは塩化工程9へ送られる。塩化工程9では、TiO₂とCが塩化処理されることにより、Tiの原料であるTiCl₄が生成され、このとき同時にCO₂ガスも排出される。生成されたTiCl₄は原料供給管6により反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

[0133] このように、第3の製造方法の第1実施形態では、反応容器1でのCa還元反応により溶融塩中のCaが消費されるが、そのCaが電解槽10での溶融塩の電気分解により生成され、還元反応によるTi粒の生成に循環使用される。しかも、Caの循環使用にあたって反応容器1と電解槽10の間で溶融塩を循環させる必要がない。電解槽10での陰極に溶融Ca合金14を用い、これをCaの移送媒体として利用して反応容器1と電解槽10の間で往復させるだけで、反応容器1内の溶融塩へCaを供給し続けることができ、Ti製造が継続される。

[0134] これにより、固体Caの補充も取り出しあることなく、また大量の溶融塩を循環させることもなく、極めて簡単に、Ca還元による高品質なTi粒が連続的に製造される。なお、溶融塩の温度は、いずれの工程でもCaCl₂の融点(約780°C)より高い温度(例えば800~850°C)に管理されている。

[0135] 図8は第3の製造方法の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。この第2実施形態は1実施形態と比べて次の点が相違する。

[0136] 溶融塩として、CaCl₂と他の塩化物を混合した低融点の多元系溶融塩を用いる。Ti分離工程7でTi粒から分離された溶融塩を電解槽10へ導入する前に、その溶融塩をCa除去槽22へ導入する。そして、溶融塩の融点を例えば650°C程度とすれば、反応容器1では溶融塩の温度を850°C程度に高めた高温操業を行う。一方、電解槽10及びCa除去槽22では溶融塩の温度を700°C程度に下げた低温操業を行う。

[0137] 反応容器1で高温操業(高温還元)を行うことにより、Caの反応性が上がり、溶融塩においてCaの含有比が低下したことによる反応性の低下を補うことが可能になる。一方、電解槽10及びCa除去槽22で低温操業を行うことにより、電解槽10へ導入され

る溶融塩中の未反応Caが事前に除去され、未反応Caによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が抑制される。

- [0138] 即ち、反応容器1からTi分離工程7を介して電解槽10へ送られてくる溶融塩は、使用済みの溶融塩であり、溶解Caが消費されてはいるものの、未反応の溶解Caを含んでいる。未反応のCaが電解工程に混入すると、陽極11の側で発生するCl₂ガスと反応し、CaCl₂に戻る、いわゆるバックリアクションが起こり、これに電解電流が消費されることにより電流効率が低下する。
- [0139] Ca除去槽22では、Ti分離工程7から導入される溶融塩(未反応Ca含有)が、反応容器1内のCa補充室19から電解槽10内の耐熱容器13内へ輸送される使用済みの低Ca濃度の溶融Ca合金14'の一部(図9では、Mgと表示)と混合される。これにより、溶融塩中の未反応Caが低Ca濃度の溶融Ca合金14'に取り込まれ、未反応Caが除去されると共に、高Ca濃度の溶融Ca合金14が生成される。
- [0140] こうして未反応Caが除去された溶融塩が電解槽10へ導入されることにより、溶融塩が無駄なく循環使用され、しかも、溶融塩中の未反応Caによるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が抑制される。Ca除去槽22で副生された高Ca濃度の溶融Ca合金14(図9では、Mg—Caと表示)は、反応容器1内のCa補充室19に導入される。
- [0141] 電解槽10で低温操業を行うことにより、溶融塩におけるCaの溶解度が低下すると共に、溶融塩の対流や拡散も抑制され、これらの点からもバックリアクションが抑制される。また、Ca除去槽22で低温換業を行うことにより、Ca溶解度が低下して、Caが析出し、析出したCaが合金に吸収される。
- [0142] このように、第3の製造方法の第2実施形態では反応容器1と電解槽10との間で溶融塩に温度差を付与することにより、電気分解によるCa生成工程での電流効率を上げることができる。
- [0143] 図9は第3の製造方法の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。この第3実施形態は1実施形態及び第2実施形態と比べて次の点が相違する。
- [0144] 反応容器1は電解槽を兼ねており、底が深い還元室23と底が浅い電解室24とからなる。陽極11は電解室24内の反還元室側に配置されており、陰極12を構成する耐

熱容器13は、還元室23と電解室24の境界部に両室に跨がって配置されている。そして、反応容器1内の溶融塩は、還元室23と電解室24の境界部に設けられた隔壁16により、耐熱容器13内の溶融Ca合金14と溶融塩との界面と共に、陽極側と反陽極側に分離されている。換言すれば、陽極側は底が浅い電解室24に対応し、反陽極側は底が深い還元室23に対応する。

[0145] 操業では、反応容器1内の反陽極側、即ち還元室23で、Tiの原料である $TiCl_4$ が溶融塩中に導入され、溶融塩中のCaにより還元されてTi粒を生成する。一方、反応容器1内の陽極側、即ち電解室24では、陽極11と陰極12とによる溶融塩の電気分解により、Caが生成する。生成したCaは耐熱容器13内の溶融Ca合金14に取り込まれる。溶融Ca合金14に取り込まれたCaは、反応容器1内の反陽極側、即ち還元室23で溶融塩中に放出され溶解する。これにより、Ti粒の生成に伴って消費されるCaが補充される。

[0146] この第3実施形態の特徴としては、第1に、反応容器1が電解槽を兼ねることにより容器構造が簡単であることが挙げられる。第2に、溶融Ca合金14の電解槽-反応容器間の輸送が行なわれないので、操業効率が上がる。また、前記槽-容器間の輸送を行うための設備が不要となり、この点からも設備が簡略化される。ただし、還元領域と電解領域で溶融塩に温度差を付与するのは困難である。

[0147] なお、図示していないが、第3の製造方法の第3実施形態においても、電解室24へ導入する溶融塩中のCaを、第2実施形態の場合と同様に事前に除去することができる。

産業上の利用の可能性

[0148] 前記第1-第3のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、 $TiCl_4$ を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、 $CaCl_2$ を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに $TiCl_4$ を含む金属塩化物を反応させて溶融 $CaCl_2$ 液中にTi粒又はTi合金粒を生成させてるので、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度を増大することができ、しかも、連続的な製法が可能である。更に、高価な金属Caの補充、反応性が強く取り扱い

が難しいCaを単独で取り扱う操作が不要である。

また、第2の製造方法によれば、それに加えて、電解工程で問題になる未反応Caの混入による電流効率の低下を溶融Ca合金電極の使用により効果的に抑制できる。更に、第3の製造方法によれば、電解工程で使用する溶融Ca合金電極をCaの移送媒体として利用するので、大がかりな溶融塩の循環も不要になる。

従って、本発明のTi又はTi合金の製造方法は、高純度の金属Tiを能率よく経済的に製造する手段として有効に利用することができる。

請求の範囲

[1] CaCl_2 を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記溶融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、
前記溶融塩中に生成されたTi粒又はTi合金粒を前記溶融塩から分離する分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[2] 前記 CaCl_2 を含む溶融塩が、 CaCl_2 及び NaCl を含む溶融塩である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[3] 前記 TiCl_4 を含む金属塩化物が、 TiCl_4 及び他の金属塩化物を含む混合ガスである請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[4] 反応容器内の溶融塩上にCaを含む溶融金属を保持することにより、その溶融金属から下方の溶融塩へCaを供給する請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[5] 前記Caを含む溶融金属が、Ca及びMgを含む溶融金属である請求項4に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[6] Ti又はTi合金の生成に伴って副生する CaCl_2 を反応容器外へ抜き出す請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[7] 反応容器外へ抜き出された CaCl_2 をCaと Cl_2 とに電気分解する電解工程を含み、電解工程で生成されたCaを反応容器内でのTi又はTi合金の生成反応に使用する請求項6に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[8] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、
 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元工程に対して、
前記Ti又はTi合金の生成に使用され前記反応容器から抜き出された溶融塩を電気分解し、前記溶融塩中にCaを生成補充して前記反応容器に戻す循環式の電解工程を組み合わせ、
且つ前記電解工程において、陰極に溶融Ca合金からなる合金電極を用いるCa還

元によるTi又はTi合金の製造方法。

[9] 前記電解工程では、電解槽内の溶融塩、及び前記合金電極を構成する溶融Ca合金と前記溶融塩との界面を、隔壁により陽極側と反陽極側とに仕切り、前記反応容器から供給される溶融塩を前記反陽極側へ導入する請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[10] 生成されたTi又はTi合金を前記反応容器内又は反応容器外で溶融塩から分離するTi分離工程を含んでおり、
Ti又はTi合金の生成に使用された溶融塩を前記反応容器の外に抜き出す排出工程では、溶融塩中に生成されたTi又はTi合金を前記溶融塩と共に反応容器外へ抜き出し、
前記Ti分離工程では、反応容器外へ抜き出された溶融塩から前記Ti又はTi合金を分離し、
前記電解工程では、前記Ti又はTi合金が分離除去された溶融塩を電気分解する請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[11] 前記還元工程では、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物を溶融塩中に供給する請求項1又は8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[12] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、
 $CaCl_2$ を含む溶融塩を、溶融Ca合金を陰極に用いて電気分解することにより、前記溶融Ca合金中のCa分を増加させる、電気分解によるCa生成工程と、
Ca生成工程によりCaが増加した溶融Ca合金を、 $CaCl_2$ を含む溶融塩に接触させて、該溶融塩中にCaを溶解させるCa補充工程と、
Ca補充工程によりCaが溶解した溶融塩に、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物を供給して、溶融塩中にTi又はTi合金を生成させる、還元反応によるTi生成工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[13] 溶融塩中に生成したTi又はTi合金を溶融塩から分離するTi分離工程を含む請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

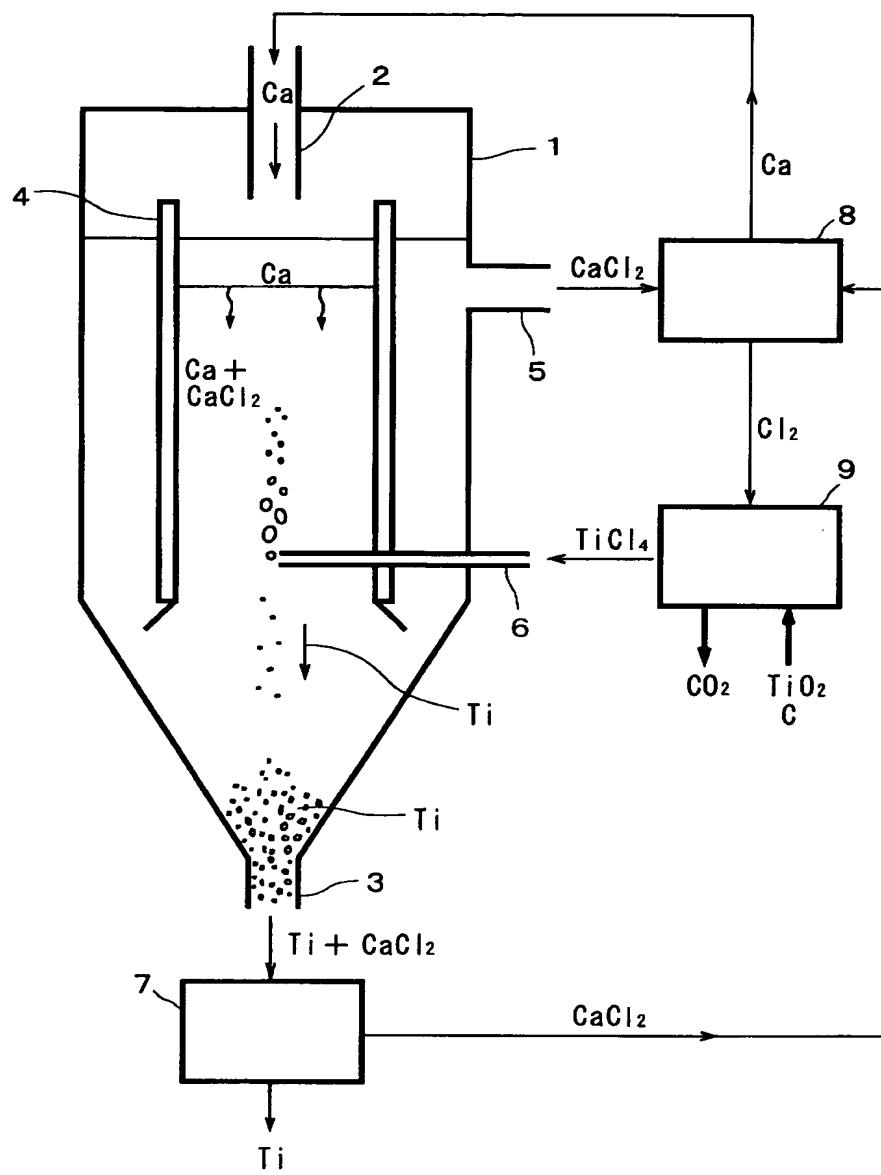
[14] $CaCl_2$ を含む溶融塩を電解槽及び反応容器内に保持し、電解槽内で電解によるCa生成工程を行うと共に、電解槽から反応容器へ溶融Ca合金を輸送して、反応容器

内でCa補充工程及びTi生成工程を行ない、反応容器内でCaが消費された溶融Ca合金を電解槽へ逆送する請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

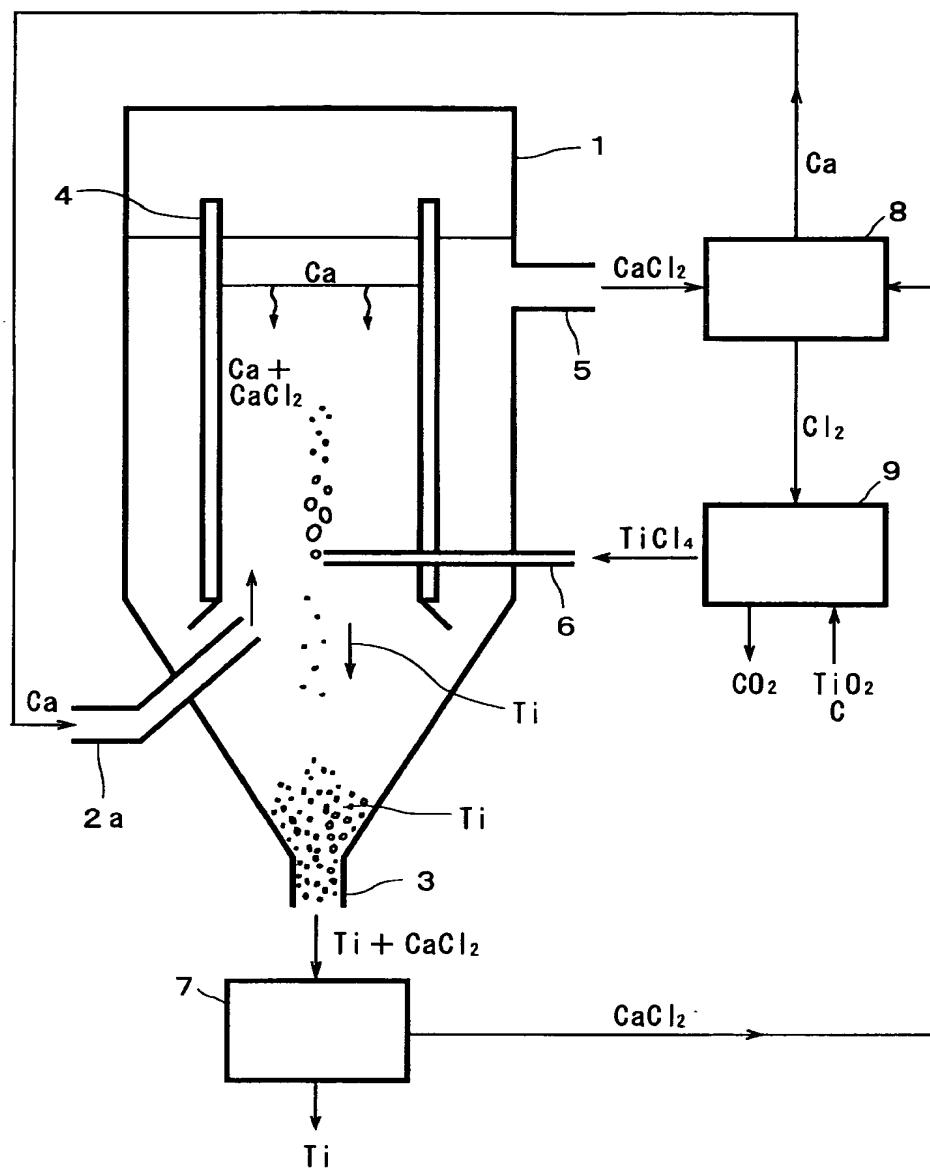
- [15] 前記電解槽における溶融塩の温度を、前記反応容器における溶融塩の温度より低くする請求項14に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [16] 電解槽を兼ねる反応容器内に CaCl_2 を含む溶融塩を保持して、溶融Ca合金を陰極に用いた電気分解を行うと共に、反応容器内の溶融塩、及び該溶融塩と溶融Ca合金の界面を、隔壁により陽極側と反陽極側に分離し、陽極側でCa生成工程を行ない、反陽極側でCa補充工程及びTi生成工程を行う請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [17] 前記電解工程で生成する Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成する塩化工程9を含み、塩化工程9で生成された TiCl_4 を反応容器内のTi又はTi合金の生成反応に使用する請求項7、8又は12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [18] 生成したTi又はTi合金を溶融塩と共に前記反応容器の外へ抜き出して、槽外で前記Ti又はTi合金を溶融塩から分離する請求項1又は13に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [19] Ti分離工程でTi又はTi合金から分離された溶融塩を、電気分解によるCa生成工程及び／又は還元反応によるTi生成工程に導入する請求項13に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [20] Ti分離工程でTi又はTi合金から分離された溶融塩を、Ti生成工程に使用してCaが消費された溶融Ca合金と反応させて、溶融塩中の未反応Caにより溶融Ca合金中のCaを増加させ、その溶融Ca合金をCa補充工程に使用する請求項13に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [21] 前記 CaCl_2 を含む溶融塩は、 CaCl_2 の他に、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 及び CaF_2 のうちの少なくとも1種を含む多元系溶融塩である請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [22] 前記 TiCl_4 を含む金属塩化物は、 TiCl_4 及び他の金属塩化物を含む混合物である請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

[23] 生成するTi又はTi合金は平均粒径が0.5—50 μ mの粒体である請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

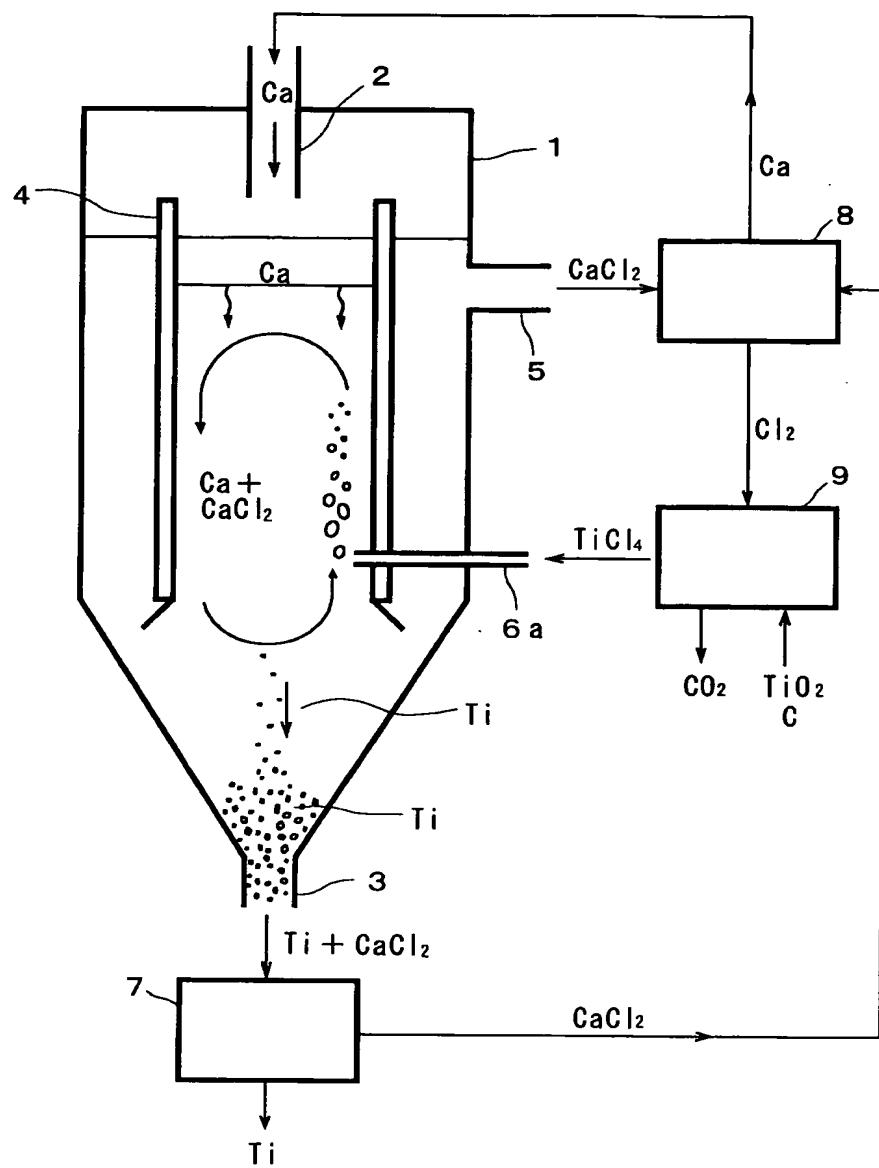
[図1]



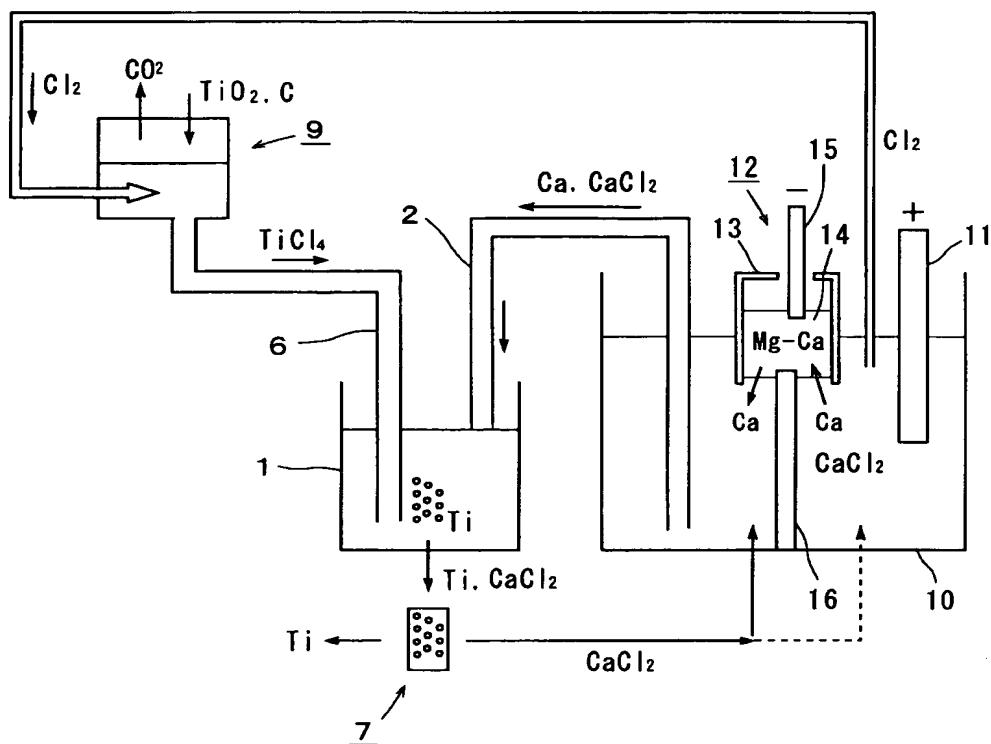
[図2]



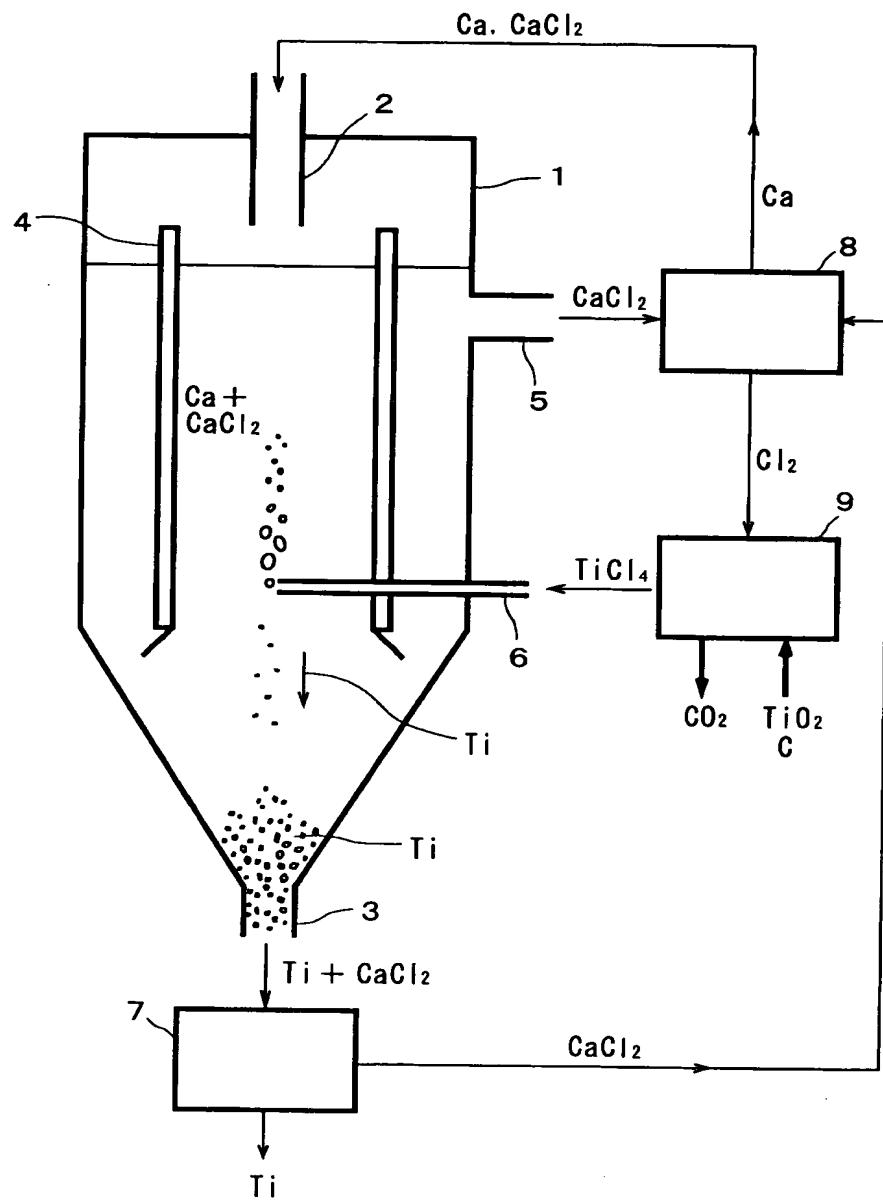
[図3]



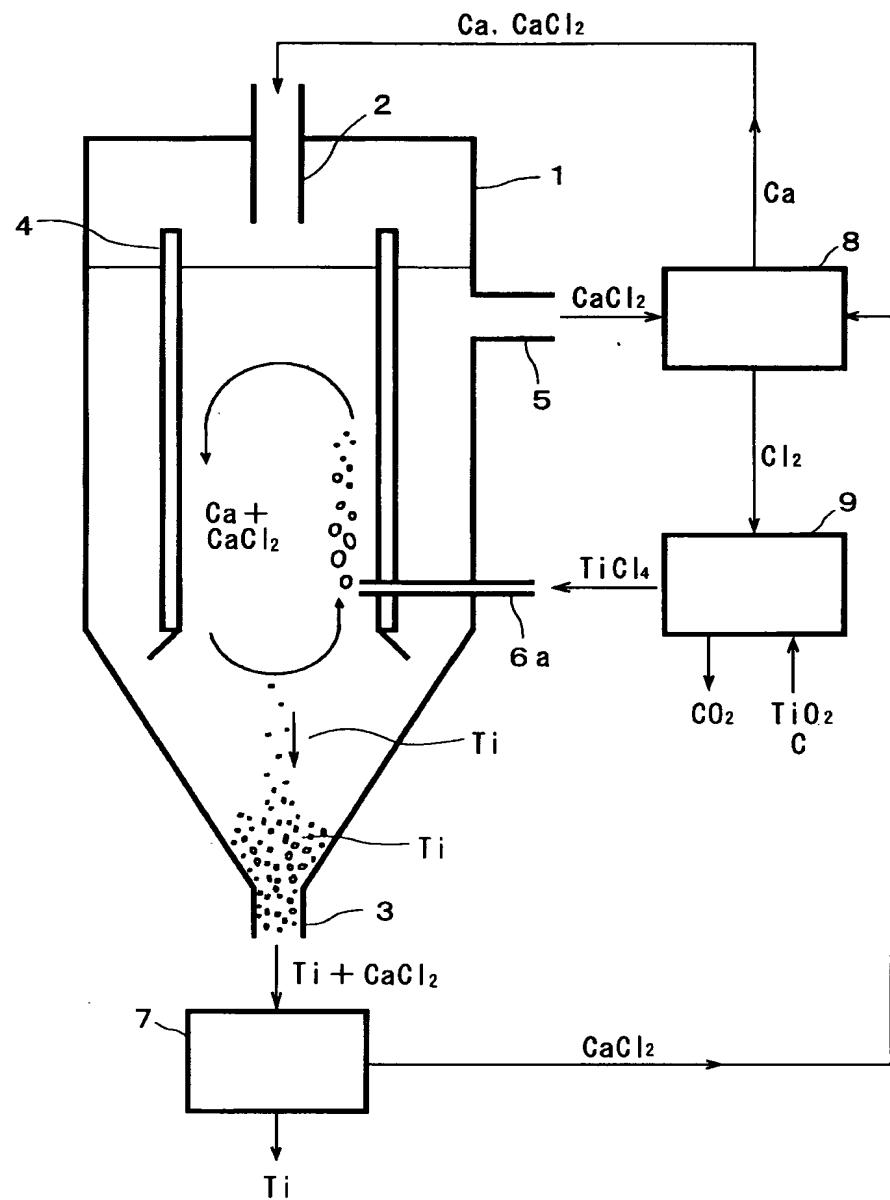
[図4]



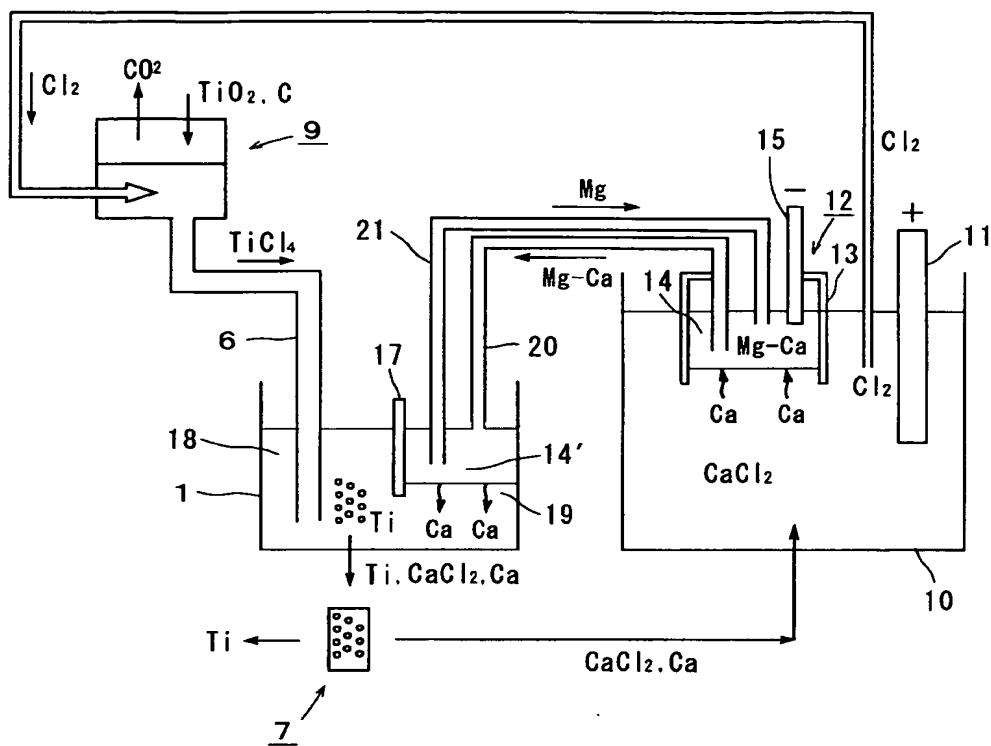
[図5]



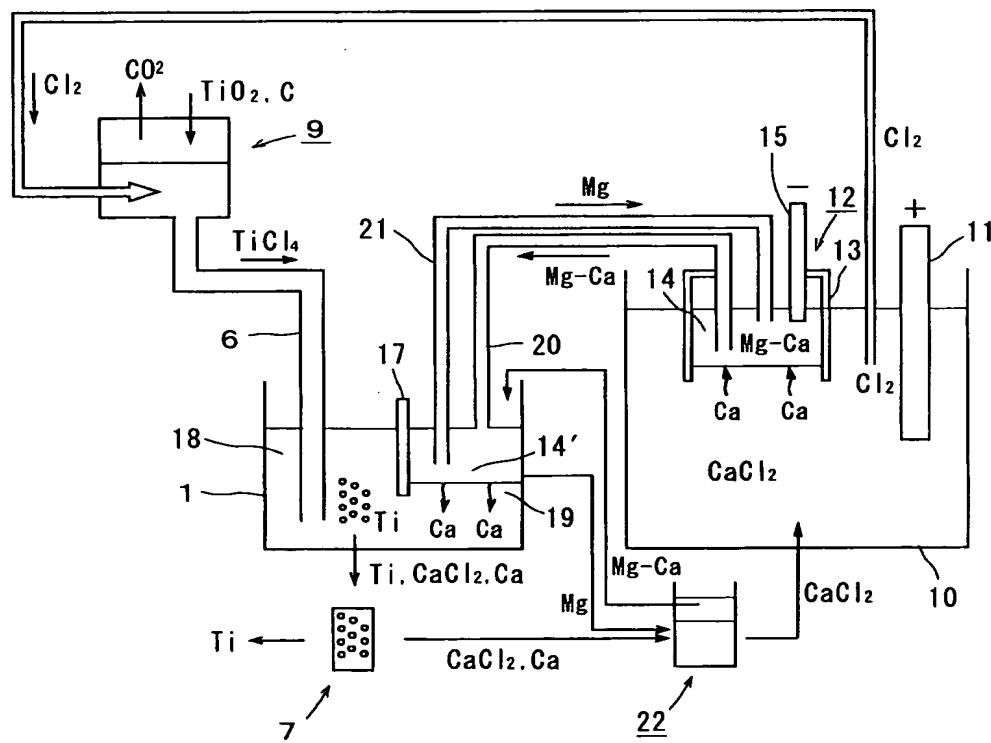
[図6]



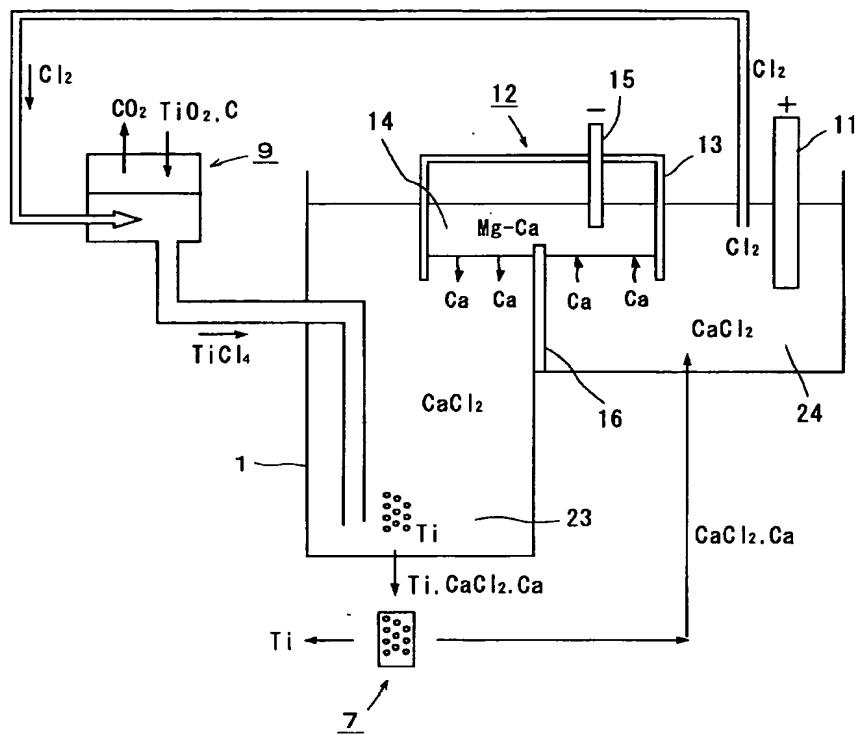
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22B34/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22B34/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Tōroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Tōroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-192748 A (NKK Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0043] to [0049], [0055] to [0057]; drawings (Family: none)	1-23
Y	JP 64-047823 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 22 February, 1989 (22.02.89), Claims; page 3, upper right column; page 4, lower left column; drawings (Family: none)	1-23
Y	US 4487677 A (METALS PRODUCTION RESEARCH, INC.), 11 December, 1984 (11.12.84), Claims; drawings & JP 60-238429 A	1-23

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

“A”	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T”	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E”	earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X”	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L”	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y”	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O”	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&”	document member of the same patent family
“P”	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2004 (04.11.04)Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/014734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/038156 A1 (Katsutoshi ONO et al.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; drawings & JP 2003-129268 A	1-23
A	WO 1986/007097 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE), 04 December, 1986 (04.12.86), Claims; drawings & JP 63-500389 A	1-23
A	WO 1996/004407 A1 (KROFTT-BRAKSTON INTERNATIONAL, INC.), 15 February, 1996 (15.02.96), Claims; drawings & JP 10-502418 A	1-23
A	MARTINEZ A.M. et al., A Chemical and Electro chemical Study of Titanium Ions in the Molten Equimolar CaCl ₂ + NaCl Mixture at 550°C, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.449, 1998, pages 67 to 80	1-23

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/014734

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C22B34/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C22B34/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-192748 A (日本鋼管株式会社) 2001.07.17、特許請求の範囲、【0043】～【0049】 【0055】～【0057】及び図面 (ファミリーなし)	1-23
Y	JP 64-047823 A (東邦チタニウム株式会社) 1989.02.22、特許請求の範囲、第3頁右上欄、第4頁左下欄、及び図面 (ファミリーなし)	1-23
Y	US 4,487,677 A (METALS PRODUCTION RESEARCH, INC.) 1984.12.1 1、クレーム及び図面 & JP 60-238429 A	1-23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.11.2004	国際調査報告の発送日 22.11.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近野 光知 4K 9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO 2003/038156 A1 (Katsutoshi ONO et al) 2003.05.08、クレーム及び図面 & JP 2003-129268 A	1-23
A	WO 1986/007097 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE) 1986.12.04、クレーム及び図面 & JP 63-500389 A	1-23
A	WO 1996/004407 A1 (KROFTT-BRAKSTON INTERNATIONAL, INC.) 1996.02.15、クレーム及び図面 & JP 10-502418 A	1-23
A	MARTINEZ A.M. et al, A Chemical and Electrochemical Study of Titanium Ions in the Molten Equimolar $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ Mixture at 550°C, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 449, 1998, pages 67-80	1-23